

MATSUNO

DERWENT-ACC-NO: 1993-200165

DERWENT-WEEK: 200112

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Prepn. of fine bundle of
fibre-reinforced resin - by
impregnating fibre bundle with
thermosetting resin contg.
heat curable catalyst, squeezing the
bundle, coating with
photopolymerisable resin, and curing
both resins

PATENT-ASSIGNEE: UBE NITTO KASEI CO[UBNI]

PRIORITY-DATA: 1991JP-0287544 (November 1, 1991)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PAGES	PUB-DATE	
LANGUAGE		MAIN-IPC	
JP 05124119 A		May 21, 1993	N/A
008	B29C 067/14		
JP 3126442 B2		January 22, 2001	N/A
008	B29C 070/06		

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
APPL-DATE		
JP 05124119A	N/A	
1991JP-0287544	November 1, 1991	
JP 3126442B2	N/A	
1991JP-0287544	November 1, 1991	
JP 3126442B2	Previous Publ.	JP 5124119
N/A		

INT-CL (IPC): B29C067/14, B29C070/06 , B29K101:10 ,
B29L011:00 ,
B29L030:00 , D02G003/36 , D02G003/40

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 05124119A

BASIC-ABSTRACT:

Fine bundle of fibre-reinforced resin is prepd. by
impregnating an elongated
reinforcing fibre bundle with a thermosetting resin contg.
a heat-curable
catalyst; squeezing the impregnated bundle; coated the
squeezed bundle with an
optically curable resin contg. a photopolymerisation
initiator; irradiating the
bundle with light to harden the optically curable coated
resin; and thermally
hardening the core thermosetting resin.

The fibre bundle is e.g., of glass, aromatic polyamide,
carbon, ceramic,
aromatic polyester, polyallylate or vinylon fibre. The
thermosetting resin is
e.g., epoxy resin, epoxy (meth)acrylate, urethane acrylate,
polyester
(meth)acrylate, unsaturated polyester or diallyl phthalate
resin and blended
with dicyandiamide for epoxy resin or a ketone peroxide,
diacyl peroxide or
alkyl perester for other resin.

USE/ADVANTAGE - Optically impermeable or permeable
reinforcing fibre provides
fine bundle having any pref. form. The fine bundle is used
as a tension member
or inclusion for optical fibre cable or tyre bea

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/3

TITLE-TERMS: PREPARATION FINE BUNDLE FIBRE REINFORCED RESIN
IMPREGNATE FIBRE

BUNDLE THERMOSETTING RESIN CONTAIN HEAT CURE
CATALYST SQUEEZE
BUNDLE COATING PHOTOPOLYMERISE RESIN CURE RESIN

DERWENT-CLASS: A23 A89 A95

CPI-CODES: A08-C01; A08-D01; A11-B09C; A11-C02; A12-S08;

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 1264U; 1842U ; 5023U ;
5086U ; 5214U

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0011 0016 0034 0229 1156 1157 1282 1283 1288

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-124119

(43)公開日 平成5年(1993)5月21日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 2 9 C 67/14		L 7188-4F		
		W 7188-4F		
D 0 2 G 3/36				
3/40				
// B 2 9 K 101:10				

審査請求 未請求 請求項の数1(全 8 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平3-287544

(22)出願日 平成3年(1991)11月1日

(71)出願人 000120010

宇部日東化成株式会社
東京都中央区東日本橋1丁目1番7号

(72)発明者 松野 繁宏

岐阜県岐阜市藪田579-1 宇部日東化成
株式会社岐阜研究所内

(72)発明者 小塚 健次

岐阜県岐阜市藪田579-1 宇部日東化成
株式会社岐阜研究所内

(72)発明者 高田 隆久

岐阜県岐阜市藪田579-1 宇部日東化成
株式会社岐阜研究所内

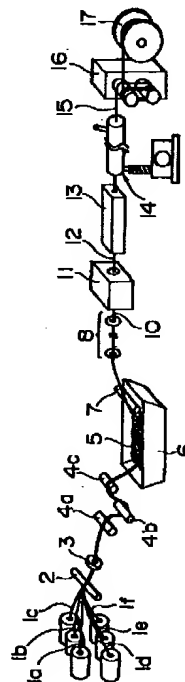
(74)代理人 弁理士 中村 静男

(54)【発明の名称】 繊維強化樹脂製細線状物の製造方法

(57)【要約】

【目的】光非透過性の補強繊維であっても補強材として用いることができ、かつ高い生産速度の下に細径の製品であっても連続的に容易に製造することができる繊維強化樹脂製細線状物の製造方法を提供する。

【構成】長繊維状の補強繊維束(1a, 1b, 1c, 1d, 1e, 1f)に熱硬化触媒を含有する熱硬化性樹脂(5)を含浸した後に絞成形し、この絞成形により得られた熱可塑性樹脂含浸物(10)の表面に光硬化開始剤を含有する光硬化性樹脂をコーティングした後に前記光硬化性樹脂を光硬化させ、次いで前記熱硬化性樹脂を熱硬化させることにより繊維強化樹脂製細線状物(15)を製造する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 長繊維状の補強繊維束に熱硬化触媒を含有する熱硬化性樹脂を含浸した後に絞り成形し、この絞り成形により得られた熱硬化性樹脂含浸物の表面に光硬化開始剤を含有する光硬化性樹脂をコーティングした後、前記光硬化性樹脂を光硬化させ、次いで前記熱硬化性樹脂を熱硬化させることを特徴とする繊維強化樹脂製細線状物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、光ファイバーケーブルのテンションメンバー、介在線、タイヤビードなどに使用可能な繊維強化樹脂製細線状物の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】繊維強化樹脂製細線状物は、非電気伝導性、軽量性、高強力性、高弾性回復性などの特徴から、光ファイバーケーブルのテンションメンバーや介在線など、各種の補強材として利用されている。

【0003】繊維強化樹脂製細線状物の連続製造方法としては、(I)補強繊維束に熱硬化性樹脂を含浸させた状態から余分な樹脂を絞りつつ所望の断面形状に成形し、得られた成形物の断面形状と同一断面形状の加熱された金型内に引き込んで熱硬化性樹脂を硬化させつつ引き抜く方法、(II)成形までは上記(I)の方法と同じであるが、熱硬化性樹脂が未硬化の状態では熱可塑性樹脂により成形物を被覆した後、被覆層を有したままの状態では熱硬化性樹脂を熱硬化させる方法、(III)補強繊維束に紫外線硬化性樹脂などの光硬化性樹脂を含浸させた状態から余分な樹脂を絞りつつ所望の断面形状に成形した後、得られた成形物を光線透過性の型などに引き込み、そこで紫外線などの高エネルギー線を照射して光硬化性樹脂を硬化させる方法などが知られている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記(I)の方法には、寸法精度の良い製品が得られる反面、生産速度が遅いという問題や、型内で熱硬化性樹脂が硬化することに伴って引き抜き抵抗が増すために、細径の製品を得る場合では引き抜き時の引張り応力が補強繊維の引張り強度を上回って破断に至ることがあるなどの問題がある。また、上記(II)の方法では熱硬化性樹脂の硬化に伴う引き抜き抵抗の増大などが無いので生産速度は速いが、この方法での被覆層(熱可塑性樹脂層)の肉厚の下限は通常0.1~0.2mmである。このため、細径の光ケーブル用のテンションメンバーなどを製造した場合には、被覆層の占める面積比(全体に占める割合)が大きくなる分、所望の特性の繊維強化樹脂製細線状物を得ることが困難になる。そして、このような不具合を改善するには熱硬化性樹脂を硬化させた後に被覆層の熱可塑性樹脂を除去しなければならないため、工程が煩雑になるという問題が生じる。上記(III)の方法で

は補強繊維の材質が光線透過性のものに限定されるため、炭素繊維やアラミド繊維、ポリアリレート繊維などの光非透過性の高強度繊維は補強材として用いることができないという問題がある。

【0005】したがって本発明の目的は、光非透過性の補強繊維をも補強材として用いることができ、かつ高い生産速度の下に細径の製品であっても連続的に容易に製造することができる繊維強化樹脂製細線状物の製造方法を提供することにある。

10 【0006】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成する本発明の繊維強化樹脂製細線状物の製造方法は、長繊維状の補強繊維束に熱硬化触媒を含有する熱硬化性樹脂を含浸した後に絞り成形し、この絞り成形により得られた熱硬化性樹脂含浸物の表面に光硬化開始剤を含有する光硬化性樹脂をコーティングした後、前記光硬化性樹脂を光硬化させ、次いで前記熱硬化性樹脂を熱硬化させることを特徴とするものである。

【0007】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の方法では、まず、長繊維状の補強繊維束に熱硬化触媒を含有する熱硬化性樹脂を含浸した後に絞り成形する。ここで、長繊維状の補強繊維束としては、高強度低伸度で補強効果のある繊維(例えばガラス繊維、芳香族ポリアミド繊維、炭素繊維、セラミックス繊維、芳香族ポリエステル繊維、ポリアリレート繊維、ビニロン繊維など)を所望本数集束させて得た長尺物を用いることができる。繊維の種類や集束本数および長尺物の使用本数は特に限定されるものではなく、目的とする繊維強化樹脂製細線状物の用途などに応じて適宜選択される。

30 【0008】また、熱硬化触媒を含有する熱硬化性樹脂としては、例えばエポキシ樹脂、ビニルエステル[エポキシ(メタ)アクリレート]、ウレタンアクリレート、ポリエステル(メタ)アクリレート、不飽和ポリエステル、ジアリルフタレート樹脂等の重合性モノマー、プレポリマー、ポリマー、またはこれらの混合物に、熱硬化触媒を含有させたものを用いることができる。このときの熱硬化触媒としては、エポキシ系の上記熱硬化性樹脂に対してはジシアンジアミドや酸無水物など、また他のものについてはケトンパーオキサイド、ジアシルパーオキサイド、アルキルパーエステル、パーカーボネート、

40 ハイドロパーオキサイド、パーオキシケタールなどの過酸化物など、公知の熱硬化触媒を用いることができる。【0009】前述した長繊維状の補強繊維束に上述した熱硬化触媒を含有する熱硬化性樹脂を含浸するにあたっては、浸漬法などの方法を適用することができる。そして、含浸後の絞り成形は、絞リノズル、絞リガイド、ローラーなどを所望数用いて行うことができる。この絞り成形により、過剰の樹脂の除去を行うと共に所望形状に整形する。

50 【0010】本発明の方法では、このようにして得られ

た熱硬化性樹脂含浸物の表面に光硬化開始剤を含有する光硬化性樹脂をコーティングする。ここで、光硬化開始剤を含有する光硬化性樹脂としては、例えば、(a) エポキシ樹脂、ビニルエステル〔エポキシ(メタ)アクリレート〕、ウレタン(メタ)アクリレート、ポリエーテル(メタ)アクリレート、ポリエステルアクリレート、不飽和ポリエステル、ジアリルフタレート樹脂などのアレポリマー、ポリマー、あるいはこれらの混合物および/または(b) 単官能または2官能エポキシモノマー、アクリレート系またはメタクリレート系のモノマー〔ヒドロキシプロピルアクリレート(HDPA)、トリメチルプロパントリアクリレート(TMPTA)、ネオペンチルグリコールジアクリレート(NPGDA)など〕、ビニルモノマー(スチレン、ジビニルベンゼン、酢酸ビニル、無水マレイン酸、N-ビニルピロリドンなど)などの重合性モノマーあるいはこれらの混合物に光硬化開始剤を含有させたものを用いることができる。このときの光硬化開始剤としては、エポキシ系の上記光硬化性樹脂の場合にはジアゾニウム化合物、オニウム化合物などの公知の光カチオン重合開始剤を用いることができ、他の上記光硬化性樹脂の場合にはベンゾイン化合物、チオキサントンなどの公知の光ラジカル重合開始剤を用いることができる。

【0011】前述した熱硬化性樹脂含浸物の表面に光硬化開始剤を含有する光硬化性樹脂をコーティングするにあたっては、浸漬法、滴下法、スプレー法などの方法を適用することができる。

【0012】光硬化開始剤を含有する光硬化性樹脂をコーティングした後の熱硬化性樹脂含浸物には、余分な光硬化性樹脂を絞り取ると共に所望形状に整形するために、絞り成形を施すことが望ましい。この絞り成形は、目的とする繊維強化樹脂製細線状物の断面形状(例えば円形や矩形)に応じた形状のダイ、絞りノズルなどを所望数用いて行うことができる。絞り成形に際して用いるダイなどの口径は、前述した熱硬化性樹脂含浸物を得る際に最終的に用いた絞りノズルなどの口径よりも1~10%大きいことが特に望ましい。なお本明細書では、光硬化開始剤を含有する光硬化性樹脂をコーティングした後の熱硬化性樹脂含浸物とこの熱硬化性樹脂含浸物に絞り成形を施したものを総称して、以下、光硬化性樹脂コーティング物ということがある。

【0013】本発明の方法においては、このようにして光硬化性樹脂コーティング物を得た後に、このコーティング物表面の光硬化性樹脂を光硬化させ、次いで熱硬化性樹脂を熱硬化させて、目的とする繊維強化樹脂製細線状物を得る。光硬化性樹脂の光硬化は、用いた光硬化性樹脂の種類に応じて、キセノンランプ、高圧水銀ランプ、メタルハライドランプなどを光源とした紫外線照射装置などの高エネルギー線照射装置を用いて常法により行うことができる。光硬化性樹脂コーティング物を得て

から光硬化性樹脂を光硬化させるまでの所要時間は、寸法精度の高い製品を得るうえから、できるだけ短くすることが好ましい。光硬化性樹脂コーティング物を高エネルギー線照射装置中に速やかに導き、表面層(光硬化性樹脂層)を短時間のうちに硬化させることにより、形状の乱れなどがなく、形状保持性能力を有する表面層が得られる。

【0014】光硬化後に行う熱硬化性樹脂の熱硬化は、加熱硬化槽、遠赤外ヒーター、熱風発生機などの加熱装置を用いて常法により行うことができる。なお、本発明の方法においては、最終的に得られる繊維強化樹脂製細線状物における補強繊維の体積含有率が概ね40~60%となるようにすることが望ましい。

【0015】

【作用】本発明の繊維強化樹脂製細線状物の製造方法では、光硬化開始剤を含有する光硬化性樹脂を熱硬化性樹脂含浸物の表面にコーティングするため、補強繊維の透光性の有無に拘らず、コーティングされた光硬化性樹脂を光硬化させることができる。したがって本発明の方法では、炭素繊維やアラミド繊維、ポリアクリレート繊維などの光非透過性の繊維をも補強材として用いることができる。また本発明の方法では、光硬化性樹脂コーティング物の外表面を形成する光硬化性樹脂を光硬化させた段階で形態保持性が付与される。そして、この光硬化は非常に速く進行するために、形状の乱れが殆ど生じない。このため、光硬化後に、金型を用いることなく加熱硬化槽などで光硬化性樹脂コーティング物内部の熱硬化性樹脂を熱硬化させるだけで、実用上十分な寸法精度の繊維強化樹脂製細線状物を得ることができる。

【0016】さらに、熱硬化性樹脂が未硬化の段階で光硬化性樹脂(光硬化開始剤を含有するもの)をコーティングするため、両層の間には境界が存在せず、連続相として得られる。このため、熱硬化後に表面層(光硬化性樹脂層)が剥離してしまうようなことはない。

【0017】このように、本発明の方法では金型を用いなくてよいので、金型を用いた従来法の問題点であった生産速度の低さや引き抜き時の製品の破断などが解消され、細径の製品であっても高い生産速度の下に連続的に容易に製造することが可能となる。

【0018】

【実施例】以下、本発明の実施例について説明する。

実施例1

補強繊維束として光線不透過性である芳香族ポリアミド繊維(デュボン社製:ケブラー49)のロービング(380de/256f)を6本準備し、図1に示すように、これらのロービングからの各繊維束1a, 1b, 1c, 1d, 1e, 1fをバー2およびガイド3を介して3本のテンションバー4a, 4b, 4cに順次通した後、熱硬化触媒を含有する熱硬化性樹脂5を満たした樹脂含浸槽6に通して、各補強繊維束1a, 1b, 1c, 1d,

1e, 1fに熱硬化触媒を含有する熱硬化性樹脂5を浸した。熱硬化触媒を含有する熱硬化性樹脂5としては、エポキシアクリレート樹脂（新中村化学社製、製品名：EA-1020）60重量部に、架橋成分として3官能重合性モノマーであるトリメチロールプロパントリアクリレート（日本化薬社製、製品名：TMPTA）30重量部と単官能重合性モノマーであるN-ビニルピロリドン（東亜合成社製、製品名：NVP）10重量部とを加え、さらに熱硬化触媒としてベンゾイルパーオキサイド（化薬アクゾ社製、製品名：カドックスBCH50）2重量部を加えたものを用いた。

【0019】引き続き、絞りバー7を介した後に、寸法が0.78mmφから0.65mmφへと順に小さくなる複数段の透孔を有する絞りノズル8に通して、絞り成形した。この絞り成形により、熱硬化性樹脂含浸物10を得た。次いで、光重合開始剤を含有する光硬化性樹脂を満たしたコーティング樹脂槽11（0.65mmφの入り口ノズルと0.71mmφの出口ノズルとを有する）に熱硬化性樹脂含浸物10を通して、光重合開始剤を含有する光硬化性樹脂を熱硬化性樹脂含浸物10の表面にコーティングするとともに出口ノズルにより絞り成形した。この絞り成形により、光硬化性樹脂コーティング物12を得た。なお、光重合開始剤を含有する光硬化性樹脂としては、ウレタンアクリレート樹脂（新中村化学社製、製品名：U-4HA）60重量部に、架橋成分として3官能重合性モノマーであるトリメチロールプロパントリアクリレート（日本化薬社製、製品名：TMPTA）30重量部と単官能重合性モノマーであるN-ビニルピロリドン（東亜合成社製、製品名：NVP）10重量部とを加え、さらに光硬化開始剤（チバガイギー社製、製品名：イルガキュア651）3重量部を加えたものを用いた。この後、光硬化性樹脂コーティング物12をランプ長600mm、槽長750mmの紫外線照射装置13（オーク社製、製品名：QR4000）中に5m/分の速度で通して、光硬化性樹脂コーティング物12表面の光硬化性樹脂を光硬化させ、引き続き内径40mm、長さ2000mm、槽内温度250℃の乾熱パイプ型熱硬化槽14に通して熱硬化性樹脂5を硬化させて、繊維強化樹脂製細線状物15を得た。得られた繊維強化樹脂製細線状物15は、ネルソン型引取り機16（引取り速度5m/分）を介して巻取り機17で巻取った。

【0020】このようにして得られた繊維強化樹脂製細線状物15の断面を模式的に図2に示す。同図に示すように、繊維強化樹脂製細線状物15は、熱硬化後の熱硬化性樹脂20とこの熱硬化性樹脂中に分散した補強繊維21とからなる繊維強化樹脂層22を有し、この繊維強化樹脂層22の外周は光硬化後の光硬化性樹脂23によ

り覆われている。

【0021】本実施例1で得られた繊維強化樹脂製細線状物15は、表1に示すように、補強繊維（ケブラー49）の体積含有率が44.1%、外径寸法が0.66～0.72mm、真円度が92.4%であり、最小曲げ直径は10.4mmであった。そして、真円度および最小曲げ直径の値から明らかなように、例えば光ファイバーケーブルのテンションメンバーとしても寸法精度上および物性上十分実用できるものであった。なお、本実施例1においては、補強繊維（ケブラー49）の張力（クリール張力、テンションバー4c通過後の値）を、デニール当たり6.0～12.0×10⁻³gとした。

【0022】実施例2～実施例4

ネルソン型引取り機16の引取り速度を表1に示す速度とした以外は実施例1と同様に、それぞれ繊維強化樹脂製細線状物を得た。各実施例で得られたそれぞれの繊維強化樹脂製細線状物について、補強繊維の体積含有率、外径寸法、真円度、および最小曲げ直径を表1に示す。

【0023】比較例1

表1に示すように、エポキシアクリレート樹脂および架橋成分の種類と使用量がそれぞれ実施例1と同じで、熱硬化触媒であるベンゾイルパーオキサイド（化薬アクゾ社製、製品名：カドックスBCH50）の使用量が2重量部から3重量部に変更され、さらに光硬化開始剤（チバガイギー社製、製品名：イルガキュア651）2重量部が添加された熱硬化性樹脂（熱硬化触媒を含有するもの）を用いた以外は実施例1と同様に、熱硬化性樹脂含浸物を得た。次いで、熱硬化性樹脂含浸物の表面に光硬化性樹脂をコーティングせずに、熱硬化性樹脂含浸物をそのまま紫外線照射装置に通して実施例1と同条件で紫外線を照射し、引き続き乾熱パイプ型熱硬化槽に通して実施例1と同条件で熱処理した後、ネルソン型引取り機（引取り速度5m/分）を介して巻取り機で巻取った。

【0024】このようにして得られた繊維強化樹脂製細線状物は、表1に示すように、補強繊維（ケブラー49）の体積含有率が52.7%、外径寸法が0.65～0.71mm、真円度が80.1%であり、最小曲げ直径は31.0mmであった。この繊維強化樹脂製細線状物は、真円度が低いこと、および外径が0.65～0.71mmである割には最小曲げ直径が大きいことから、例えば光ファイバーケーブルのテンションメンバーとしては実用性のないものである。

【0025】

【表1】

工 整

材 質	実 施 例 1	実 施 例 2	実 施 例 3	実 施 例 4	比 較 例 1
ケブラー-49 #3	ケブラー-49 #3	ケブラー-49 #3	ケブラー-49 #3	ケブラー-49 #3	ケブラー-49 #3
補強纖維束	380×6	380×6	380×6	380×6	380×6
デニール× 使用本数 #2					
主 成 分	BA-1020 #4 (10) TMPTA #5 (30) NVP #6 (10)	BA-1020 #4 (60) TMPTA #5 (30) NVP #6 (10)	BA-1020 #4 (60) TMPTA #5 (30) NVP #6 (10)	BA-1020 #4 (60) TMPTA #5 (30) NVP #6 (10)	BA-1020 #4 (60) TMPTA #5 (30) NVP #6 (10)
架橋成分					
熱硬化性樹脂 #1	BCH50 #7 (2)	BCH50 #7 (2)	BCH50 #7 (2)	BCH50 #7 (2)	BCH50 #7 (2)
光硬化性開始剤	—	—	—	—	—
主 成 分	U-4HA #8 (60) TMPTA #5 (30) NVP #6 (10)	U-4HA #8 (60) TMPTA #5 (30) NVP #6 (10)	U-4HA #8 (60) TMPTA #5 (30) NVP #6 (10)	U-4HA #8 (60) TMPTA #5 (30) NVP #6 (10)	— — —
架橋成分					
硬化性樹脂 #1	4A#651 #9 (3)	4A#651 #9 (3)	4A#651 #9 (3)	4A#651 #9 (3)	—
熱硬化性樹脂含有量の 最終ノズルの口径 (mm)	0.65φ	0.65φ	0.65φ	0.65φ	0.65φ
光硬化性樹脂コーティング物を 得る際のノズルの口径 (mm)	0.71φ	0.71φ	0.71φ	0.71φ	—
引取り速度 (m/分)	5	10	3	1	5
補強纖維の体積 含有率 (%)	44.1	44.1	44.1	44.1	52.7
真 円 度 (%)	92.4	88.9	91.5	93.6	80.1
最小曲げ直径 (mm)	10.4	18.0	12.8	9.4	31.0
纖維強化樹脂 製細線状物					

*1: 括弧内の数値は使用量(単位:重量部)を示す。

[illegible]

【0026】実施例5～実施例10、比較例2～比較例4

補強繊維束、熱硬化触媒を含有する熱硬化性樹脂、光重合開始剤を含有する光硬化性樹脂、熱硬化性樹脂含浸物を得る際の最終ノズルおよび光硬化性樹脂コーティング物を得る際の最終ノズルとしてそれぞれ表2または表3に示したものを用い、かつネルソン型引取り機の引取り速度を表2または表3に示す速度とした以外は実施例1と同様にして、繊維強化樹脂製細線状物をそれぞれ得た（実施例5～実施例10）。

【0027】また、補強繊維束、熱硬化触媒を含有する*

40 * 熱硬化性樹脂、光重合開始剤を含有する光硬化性樹脂、および熱硬化性樹脂含浸物を得る際の最終ノズルとしてそれぞれ表2または表3に示したものをを用い、かつネルソン型引取り機の引取り速度を表2または表3に示す速度とした以外は比較例1と同様にして、繊維強化樹脂製細線状物をそれぞれ得た(比較例2~比較例4)。このようにして得られた各繊維強化樹脂製細線状物の物性を表2または表3に示す。

【0028】

【表2】

表2

		実施例 5	実施例 6	実施例 7	比較例 2	比較例 3
材 質		ケブラー49 #3	ケブラー49 #3	トワロン #10	ケブラー49 #3	トワロン #10
補強繊維束	デニール× 使用本数 #3	1140×4	1140×4	2420×2	1140×4	2420×2
熱硬化触媒 を含有する熱 硬化性樹脂 #1	主成分	H-2000HY #11 (80) NKエス743G #12 (20)	H-2000HY #11 (48) NKエス743G #12 (12) TMPTA #5 (20) NVP #6 (20)	H-2000HY #11 (80) NKエス743G #12 (20) TMPTA #5 (20) NVP #6 (20)	H-2000HY #11 (48) NKエス743G #12 (12) TMPTA #5 (20) NVP #6 (20)	H-2000HY #11 (80) NKエス743G #12 (20) NVP #6 (10)
	架橋成分					
	熱硬化触媒	BCH50 #7 (2)	BCH50 #7 (2)	BCH50 #7 (2)	BCH50 #7 (2)	BCH50 #7 (2)
	光硬化開始剤				イラダ51 #9 (3)	イラダ51 #9 (3)
光重合開始剤 を含有する光 硬化性樹脂 #1	主成分	U-4HA #8 (60) TMPTA #5 (30) NVP #6 (10)	U-4HA #8 (60) TMPTA #5 (30) NVP #6 (10)	U-4HA #8 (60) TMPTA #5 (30) NVP #6 (10)		
	架橋成分					
	光硬化開始剤	イラダ51 #9 (3)	イラダ51 #9 (3)	イラダ51 #9 (3)		
	熱硬化性樹脂含有物を得る際の 最終ノズルの口径 (mm)	0.90φ	0.90φ	0.90φ	0.90φ	0.90φ
光硬化性樹脂コーティング物を 得る際のノズルの口径 (mm)	光硬化性樹脂コーティング物を 得る際のノズルの口径 (mm)	0.94φ	0.94φ	0.94φ		
	引取り速度 (m/分)	1	1	1	1	1
	補強繊維の体積 含有率 (%)	50.4	50.4	53.8	54.9	58.7
	真 円 度 (%)	94.8	92.9	93.8	80	73.9
製細線状物	最小曲げ直径 (mm)	32.5	50.3	17.0	90.0	50.0

*1, *2, *3, *5, *6, *7, *8, および*9は表1の脚注に同じ。

*10: アクソ社製の芳香族ポリアミド繊維の製品名。

*11: 光井東田化学(株)製のフェノールノボラック型ビニルエステル樹脂の製品名。

*12: 新中村化学(株)製のトリプロピレングリコールジメタクリレート樹脂の製品名。

*13: 化薬アクト社製の過酸化合物であるヒープチルパーオキシベンゾエート98%品(製品名: カヤブチルB)を示す。

表3

		実施例 8	実施例 9	実施例 10	比較例 4
補強繊維束	材 質	ケブラー49 #1	ケブラー49 #3	ケブラー49 #3	ケブラー49 #3
	デニール× 使用本数 #2	1140×3+ 2840×2	1140×3+ 2840×2	1140×3+ 2840×2	1140×3+ 2840×2
熱硬化触媒 を含有する熱 硬化性樹脂 #1	主 成 分	H-2000HV #11 (80)	H-2000HV #11 (80)	H-2000HV #11 (80)	H-2000HV #11 (80)
	架橋成分	NKエステル3G #12 (20)	NKエステル3G #12 (20)	NKエステル3G #12 (20)	NKエステル3G #12 (20)
硬化性樹脂 #1	熱硬化触媒	BCH50 #7 (2)	BCH50 #7 (2)	BCH50 #7 (2)	BCH50 #7 (3)
	光硬化開始剤	—	—	—	イルガ651 #9 (2)
光重合開始剤 を含有する光 硬化性樹脂 #1	主 成 分	U-4HA #8 (60)	U-4HA #8 (60)	U-4HA #8 (60)	—
	架橋成分	TMPTA #5 (30) NVP #6 (10)	TMPTA #5 (30) NVP #6 (10)	TMPTA #5 (30) NVP #6 (10)	—
硬化性樹脂 #1	光硬化開始剤	イルガ651 #9 (3)	イルガ651 #9 (3)	イルガ651 #9 (3)	—
	熱硬化性樹脂含浸物を得る際の 最終ノズルの口径 (mm)	1.8×0.7	1.8×0.7	1.8×0.7	1.8×0.7
硬化性樹脂含浸物を得る際の 最終ノズルの口径 (mm)	光硬化性樹脂コーティング物を得る際の 最終ノズルの口径 (mm)	2.1×0.8	2.1×0.8	2.1×0.8	—
	引 取 り 速 度 (m/分)	1	3	5	5
繊維強化樹脂 製細線状物	補強繊維の体積 含有率 (%)	41.5	41.5	41.5	55.3
	真 円 度 (%)	—	—	—	—
製細線状物	最小曲げ直径 (mm)	22.5	26.0	32.5	40.0

*1, *2, *3, *5, *6, *7, *8, および*9は表1の脚注に同じ。

*11および*12は表2の脚注に同じ。

【0030】表2から明らかなように、実施例5～実施例7で得られたいずれの繊維強化樹脂製細線状物も、光硬化性樹脂で熱硬化性樹脂含浸物の表面をコーティングせずに得た比較例2または比較例3の繊維強化樹脂製細線状物に比べて最小曲げ直径が小さい。さらに、実施例5～実施例7で得られた各繊維強化樹脂製細線状物の真円度は、比較例2および比較例3の繊維強化樹脂製細線状物の真円度よりも高い。これらのことから、本発明によれば例えば光ファイバーケーブルのテンションメンバー用として実用的な繊維強化樹脂製細線状物を容易に得られることがわかる。

【0031】また、口径が矩形のノズルを用いた実施例8～実施例10では、得られた各繊維強化樹脂製細線状物の断面を模式的に図3(a)に示すように、光硬化性樹脂コーティング物を得る際に最終的に用いたノズルの口径(形状)とはほぼ同一形状の断面を有する細い平型の繊維強化樹脂製細線状物30が得られた。これに対し、光重合開始剤を含有する光硬化性樹脂で熱硬化性樹脂含浸物の表面をコーティングしなかった比較例4では、得られた繊維強化樹脂製細線状物の断面形状を模式的に図3(b)に示すように、熱硬化性樹脂含浸物を得る際に最終的に用いたノズルの口径(形状)とは大きく異なる形状の断面を有する繊維強化樹脂製細線状物31が得られた。このことから、本発明によれば所望の断面形状の繊維強化樹脂製細線状物を容易に得られることがわか

る。なお、図3(a)および(b)において図2と共通する部材については、図2と同じ符号を付してその説明を省略する。

【0032】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、補強材として光非透過性の補強繊維または光透過性の補強繊維のいずれを用いても、所望の断面形状の実用的な繊維強化樹脂製細線状物を高い生産速度の下に連続的に容易に製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】は、本発明に基づいて繊維強化樹脂製細線状物を得る場合の一連の操作を模式的に示す図である。

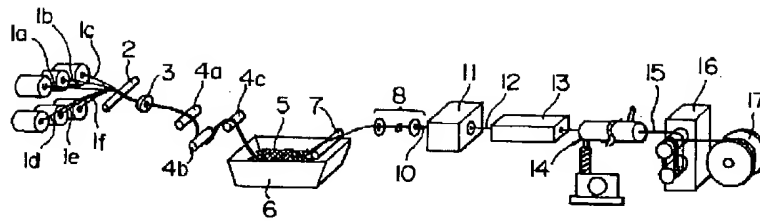
【図2】は、実施例1で得られた繊維強化樹脂製細線状物の断面を模式的に示す図である。

【図3】(a)は、実施例8～実施例10で得られた繊維強化樹脂製細線状物の断面を模式的に示す図であり、(b)は比較例4で得られた繊維強化樹脂製細線状物の断面を模式的に示す図である。

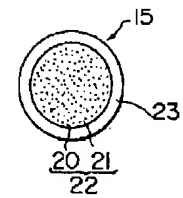
【符号の説明】

1a, 1b, 1c, 1d, 1e, 1f…補強繊維束、
5…熱硬化触媒を含有する熱硬化性樹脂、
8…絞リノズル、
10…熱硬化性樹脂含浸物、
11…コーティング樹脂槽、
12…光硬化性樹脂コーティング物、
13…紫外線照射装置、
14…乾熱パイプ型熱硬化槽、
15…繊維強化樹脂製細線状物。

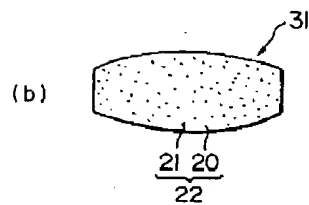
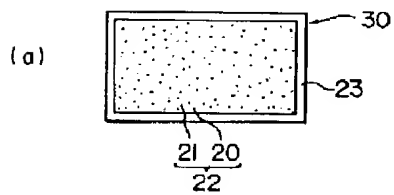
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁵

B29L 11:00

30:00

識別記号

片内整理番号

4F

4F

F I

技術表示箇所